

Developing and Testing Organic Fibrous Materials for Liquid Filtration: "Diatomaceous Earth Surrogate"

(FKZ 22P 1327)

Final Report of 30/11/1995

Part I "Laboratory-Scale Phase"

1 Summary of Results

Raw materials chosen: The CTMP raw materials investigated by us, unfortunately, will have to be categorized as being unsuitable in contrast to the original assessment made whereas wood pulp rich in hemicelluloses, lye-treated wood fibre materials and native starches or starch mixtures provide interesting points to start from, which evidently are also practicable. Lye-treated wood fibre materials exhibit distinctly reduced extractive material contents (in a sensory test) and, hence, may be employed as a component to filter aid compounds (FAC's) containing no diatomaceous earth.

Filtration tests: Extensive tests made on the newly procured laboratory glass filter helped optimize FAC's to such an extent that they can be resorted to for the filtration of turbid yeast slurries while observing the microbiological requirements. The tests we made have proved that filtration performances which meet the current state of beer filtration may also be achieved with FAC's which contain no diatomaceous earth.

Lye-treated wood fibre material: The Institut für Holzchemie of the University of Hamburg, led by Professor Patt, developed a chemical reaction step which allows to distinctly reduce the proportion of extractable ingredients in wood fibre materials. These comparatively low contents of extractable ingredients are maintained even if the samples are ground three times. Moreover, the material which was obtained exhibits attractive filtration characteristics.

Technical process: An engineering institute process which takes into account the test series made by Professor Patt permits to be conceived for the preparation of lye-treated wood fibre material. Fundamental system parameters have been preset by the results of the test series made; a flow scheme was devised for the engineering institute and the grindability of the product was tested at a laboratory scale.

2 Investigations made (Laboratory-scale phase)

If the undesirable inorganic filter aids are to be replaced with organic substances which are less harmful environmentally it is indispensable, while developing them, to get oriented to the specific profile of filtration requirements.

General requirements

- Filtration effect (the most important technical criterium): A high separation and settling efficiency and a good retention capability
- Physical properties: Structure (fibrous, powdery, grainy); shape (round, cornered, spherical, cubic); specific surface (smooth, rough, rugged); adsorptivity (inner surface), compressibility (behaviour when under a pressure); precoatability (fluid mechanics, sedimentation), etc.
- Chemical properties: pH, ion release (particularly Fe^{3+} and Al^{3+}), sensory neutrality (small, taste, colour), no interaction with the filtrate

Specific requirements made to filtration

- Stability to shocks by pressure and clouds
- Low filter cake height or swelling (limits the hold-up time by gradually filling the settling space)
- Sensory neutrality (particularly important in the case of beverage filtration and in all foodstuff applications)
- Turbidimetric values and microbiology (numbers of nuclei formed)

Economical aspects

- Favourable price of the FAC's
- Availability, fitness for storage
- (Regenerability, if possible)

- High flow rates, permeability (water equivalent)
- Long hold-up time of the filter cake
- Easy purification (employment cost)
- Abrasiveness as low as possible (system cost)
- Favourable disposal without any problems (operating cost)

To preselect those materials, from the great variety of possible components, which *basically* are taken into consideration for a potential filter aid compound a first step involved extensive raw material examinations. The target factors of these examinations, above all, were the aforementioned physical and chemical properties.

2.1 Searching for suitable materials

2.1.1 Wood pulps

Since the applicant gained experience and well-founded knowledge in the field of wood pulps and wood pulp processing for many years it was obvious to select all of those filtration aids, from the great variety of (cellulosic) aids which are known already which, when admixed (in small quantities) can have a positive effect on the functionality of a new filtration aid mixture.

2.1.2 CTMP

As was described already in the interim report of 31/05/1995 we tested various CTMP raw materials for their suitability for use in a filtration mixture containing no diatomaceous earth. The target factor here was the possible emission of odourous and flavouring, and/or colouring substances because the quantity of extractable ingredients of an FAC compound takes a significant influence on use in the foodstuff industry.

Although there were some rather promising prospects initially we are sorry to state now that it is primarily the Spanish CTMP which cannot meet the expectations originally posed for it. Further CTMP raw materials, which basically can be taken into consideration, have to be rated as being uneconomical because of their high prices.

2.1.3 Wood pulp rich in hemicelluloses

As our tests have shown, a far more promising prospect lies in certain raw materials which are rich in hemicelluloses and are prepared by two-stage sulfite processes, as a rule. It is true that such raw materials are relatively costly as compared to other components of the FAC compound. However, since they are needed, as a "highly active filtering ingredient" only in very small volumes their price will make itself felt only insignificantly in a total price calculation (there is perhaps a possibility to formulate the mixture without integrating this relative high-cost component).

The raw material which we examined, apart from having a comparatively high proportion of hemicellulosic ingredients, primarily features a distinct "prestructure" which as is apparent favours a (dry) fibrillation of the material very much. Thus, in practice, it can be ground into very uniform and comparatively long fibrils with the grinding energy to be applied being reduced by about 20 – 50 % (depending on the respective grinding unit used), as compared to that for conventional sulfite/sulfate wood pulps.

More examinations will show the extent to which this raw material is suited as a highly fibrillated component of a new FAC compound. The market prospects of the envisaged product would be improved by the reduction in grinding energy in any case.

2.1.4 Starch

FAC compounds, amongst other things, need low-compressibility fine substances which can easily move and enhance stability to pressure, on one hand, and cause small pores to be sealed, on the other. The fine substances further provide for a certain "movability" of the filter bed, which makes it possible to re-organize ("self-recover") the filter cake, for instance, after pressure shocks or similar events.

Literature has made known various attempts to reduce, or completely eliminate, the inorganic proportion of filter aid compounds by employing starch. The result from the papers published is that the quantity of diatomaceous earth to be used can be distinctly cut down by admixing starch (with no loss in quality) and, in addition, high filtration efficiencies can also be realized by admixing wood pulp-starch mixtures.

Various native starches or starch mixtures offer themselves as a low-cost alternative for high-priced, finely ground powdered celluloses (which is also shown by our

tests). The latter, apart from exhibiting high resistance to pressure, also show high retention rates to turbid yeast slurries (practical tests were made on a laboratory glass filter). It is true, however, that even more test series are necessary to formulate a suitable mixture or a suitable FAC component because both the precise recipe and optimum process parameters can be harmonized with each other only in the form of practical tests. Moreover, further continuous formulation optimizations are required in the course of the project because very different requirements to the product have to be met again and again, depending on the application, filtration process, and even the beer type, for instance.

2.1.5 Lye-treated wood fibre materials

The content of extractable ingredients (odour, taste, and colour-related) can be distinctly reduced (by up to 65 %, depending on process parameters) by a lye extraction of appropriate wood fibre materials. In all probability, this alkaline treatment is concurrent with a change to the particle surface, which could positively influence both the adsorptive power and grindability as well as fibrillability. Professor Patt developed an appropriate chemical reaction step and also made the necessary analyses accompanying this step at the University of Hamburg. A summary of his results and some supplementary explanations can be found farther below in this report.

2.2 Filtration tests at the JRS company

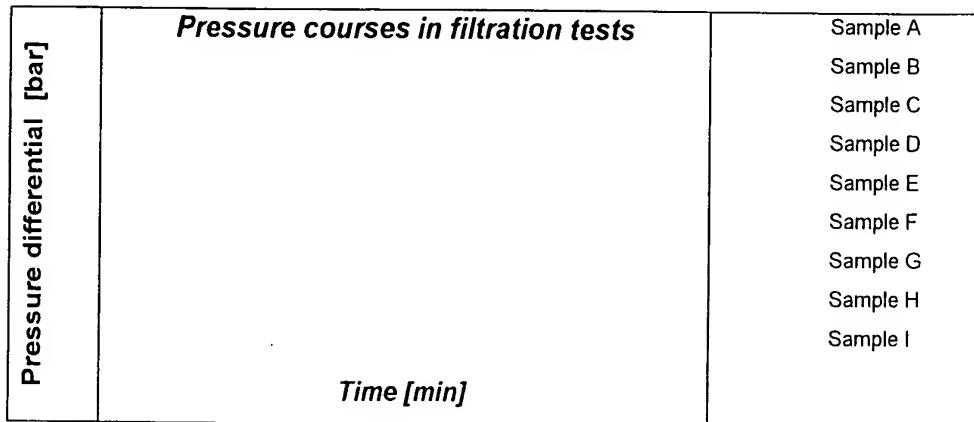
Extensive practical tests were run on the laboratory glass filter acquired within the project application in summer this year. An important aim was to settle the question as to which of the preselected substances can be used also *in practice* as a component of an FAC compound containing no diatomaceous earth.

Apart from the physical and chemical properties which need to be taken into account in preselecting raw materials, filtration-specific requirements such as precoatability, compressibility, yeast retention, filter cake height, hold-up time, etc. required an examination.

2.2.1 Optimizing pressure courses/Individual components

Therefore, numerous pressure profiles were determined for potential FAC components in the first step after a calibration and break-in of the system.

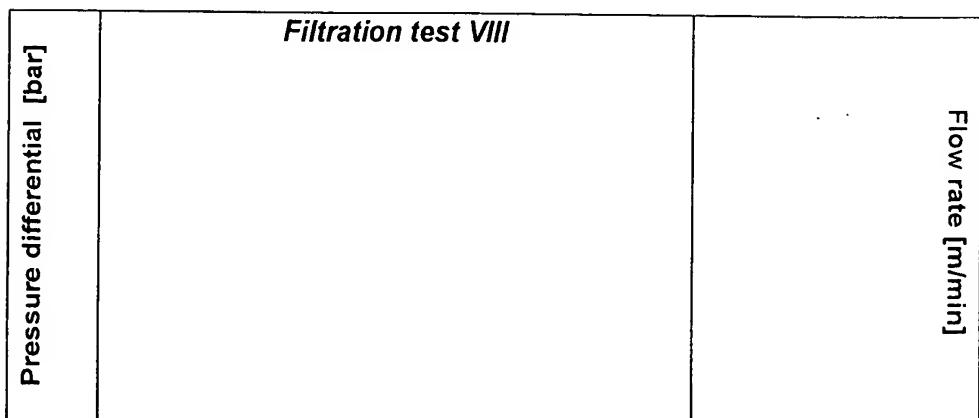
Experimentally, this was done on the laboratory glass filter by continuously building up a filter cake as homogeneous as possible while at the same time measuring the flow resistance which arises with an increase in the period of operation (→ Pressure differential from inlet to outlet). Some examples of the measuring curves obtained are shown in the following graph.



2.2.2. Filtration with substance mixtures

Another test series was aimed at trying out substance mixtures while specifically examining the question as to what the extent is at which the properties of the individual substances will vary if several components are combined. The aim of this step was the attempt to satisfy the very varied requirements to filtration not by a *single substance*, but an appropriate combination of *various* components (FAC compound) to the largest extent possible.

For an examination of the pressure characteristics under conditions of filtration, for instance, numerous pressure profiles were plotted anew according to the above method. An example of the typical course of the curves is shown in the following graph.



<i>Duration of test [hours]</i>	Yeasts/100 ml
	Pressure differential
	Flow rate

The result is that even if FAC's are used filtration efficiencies may be achieved which meet the current state in beer filtration. However, it is still necessary to optimize the hold-up time, precoating parameters, and pressure characteristics (compressibility) even more. Furthermore, the substances tested also require to be tested for their sensory suitability (nitrogen rates, lustre of the beer, fidelity to flavour) when in practical use.

As was mentioned previously both different filtration systems and different products require that the filter aid compound to be used be accommodated individually. For instance, the filter load to be expected in filtering yeast-containing weiss beer is far higher, because of the process, than is the filter load in filtering pils beers or lager beers. Further, varying CO₂ contents or other production-related specific features of the beer type concerned also require that the filter aid compounds used be purposefully accommodated.

Since this individual adaptation of the process is also indispensable in filtering substances containing diatomaceous earth it has to be consequently presumed that continuous, accompanying optimization is also required if the FAC's containing no diatomaceous earth are introduced.

2.3 Lye-treated wood fibre materials

The Institut für Holzchemie led by Professor Patt at the University of Hamburg carried out investigations on whether the content of extractable ingredients in wood fibre materials can *generally* be reduced by an appropriate chemical reaction step. Taking into account the results set forth already in the interim report of 31/05/1995, Professor Patt's actual work can be summarized as follows:

1. A 20-minute treatment of a sample with 0.2 % NaOH at 80 °C yields the best results with regard to the desirable reduction in the extractable matter content (by up to 65 % depending on process parameters). The whiteness level of the sample processed decreases by abt. 20 % here. The yield rates obtained are about 95 %.

2. Neither an increase in alkali concentration nor a decrease in the processing temperature results in another rise in extraction efficiency, as compared to this reference test.
3. Employing hydrogen peroxide slightly deteriorates the extraction effect, but increases the whiteness level as compared to materials treated with no peroxide.
4. Adding oxygen enhances the reduction in extractable matter only negligibly with the whiteness level of the processed samples being partially reduced even more.
5. Further increases in extraction efficiencies allow themselves to be finally achieved by a reduction in grain sizes (by grinding before) or by the use of hot washing water whereas drying the material, in turn, causes a slight increase in the proportion of extractable matter.
6. Extraction tests using various (polar) solvents, e.g. ethanol, have proved that the alkaline treatment also causes the proportion of *hydrophobic* ingredients to be eluted to a very large extent (while this proportion is caught by pure water only insufficiently). The latter is of an enormous significance specifically with respect to the filtration of alcoholic beverages.

A small selection of the measuring results obtained in Hamburg is shown in the following table. The contents of extractable matter were determined by gravimetry each after a preceding eight-hour extraction (Soxhlet apparatus) with a mixture of cyclohexane/ethanol (at 2 : 1).

Test	NaOH	Time	Temperature	Peroxid e	Extractable content			Yield	pH	Whiteness	Residual peroxide					
					[%]	[min]	[°C]	[%]	1.	2.	Average	[%]	Start	End	[% ISO]	[%]
Non-treated									3.06	3.00	3.03				39.9	

E1	2	60	98	-	1.67	1.64	1.66	95.0	12.6	8.1	28.4	-
E2	1	60	98	-	1.76	1.82	1.79	96.0	12.1	7.0	33.0	-
E7	2	30	80	-	1.27	1.03	1.15	94.8	12.6	10.8	31.5	-
E8	1	30	80	-	1.50	1.47	1.49	96.8	12.1	9.1	30.3	-
O3	2	60	98	-	1.61	1.60	1.61	n.i.	12.4	8.7	24.9	-
O4	1	60	98	-	2.13	2.38	2.26	96.3	11.8	8.2	30.8	-
(OP)3	2	30	80	1	1.71	1.77	1.74	92.3	12.4	8.5	32.1	Traces
(OP)4	1	30	80	1	1.48	1.44	1.46	94.2	11.9	8.1	35.9	Traces
(OP)5	1	30	80	1			1.65	n.i.	10.7	8.3	30.7	Traces
P1	2	60	98	1	1.50	1.52	1.51	95.7	12.0	8.8	33.5	Traces
P2	1	60	98	1	1.60	1.61	1.61	95.0	11.5	7.8	36.2	Traces
P7	2	30	80	1	1.56	1.66	1.66	94.7	12.2	9.2	35.3	Traces
P8	1	30	80	1	1.90	1.93	1.93	97.2	11.6	8.2	32.2	Traces

Upon completion and evaluation of the various test series, two 4 kg samples were prepared on a laboratory scale at the University of Hamburg. These samples were examined for some important properties at the JRS company.

2.3.1 Examining the lye-treated wood fibre material at JRS

A sensory testing of the material revealed that the emission of odourous, colouring, and/or flavouring substances is distinctly reduced by the lye treatment described, as compared to non-treated wood fibre material. Thus, for instance, the aqueous extract from a sample hardly exhibits any signs of a annoying wood matter content after abt. 1 hour. We made a sensory test also after grinding the material for several times to a fineness which matches the requirements of the current FAC types (water equivalent, particle distribution, etc.). Much to our relief, *no* increase was observed in the proportion of extractable matter, which is of maximum importance primarily with regard to the technical implementation of the process.

First filtration tests using lye-treated material reveal goof filtration properties. Hence, the alkaline treatment obviously is concurrent with a change to the particle surface, which apparently has a positive effect on the adsorptive power of the material.

For further testing, the samples will now have to be optimized to certain water equivalents (filtration efficiencies) by grinding them in a purposeful way. However, an evaluation as to whether the savings expected in regard of grindability are confirmed cannot be made with safety until a large batch has been prepared (in the Technical Institute system).

2.3.2 Process parameters contemplated and more analytical work

Taking into account the various test series made by Professor Patt a technical realization of the "lye treatment of wood fibre material" should start out from the following process parameters: Reaction temperature abt. 80 °C, lye concentration 0.1 - 0.4 %, exposure time (of the lye) 30 – 60 min., and material density (wood fibre material) abt. 10 %.

Since these data, of course, are to be construed as rough guidelines only a fine adjustment of the process parameters is absolutely indispensable (also with regard to the economy of a large-scale technical process). Apart from this fact, numerous parameters still wait to be optimized also in a chemical/analytical respect because only a clarification was initially made as to whether the annoying extractable matter may be reduced at all in a practicable way (feasibility study).

For this reason, however, further supervision of the development work by a competent chemical/analytical institute not only is necessary, but is imperative. In view of the fact that work has hitherto been performed to a full satisfaction at the Institut für Holzchemie of the University of Hamburg it seems desirable that Professor Patt's working team should continue to be involved in the supervision of the project.

2.4 More development work

The examinations which follow should be advanced with a view to continuing the former development work:

1. Make the FAC's formulated till this date more economical and, hence, more marketable by gradually substituting more expensive components for cheaper substances. Provisions are made to replace them with starch(es), fibrillated wood pulp and, first and foremost, with lye-treated wood fibre material. As a consequence, it is indispensable to modify the recipes, proceeding from what has been reached, to such an extent that they may compete with the diatomaceous earth. both in price and efficiency.
2. Taking care to employ high-quality microbiology, extend the tests to unfiltered (beer) substances because even farther-reaching quality criteria require to be

satisfied for beer as compared to turbid yeast slurries (nitrogen rates, lustre, flavour, colour, bitter substances).

3. Finally, let the laboratory tests pass over into practice-related brewery tests in order to test the newly developed FAC's under real conditions.

Permanent recipe and process optimizations must be expected at the stage of testing at the Technical Institute or practical testing in large-size plants. Also here, it will be necessary to take account of the requirements to a great variety of very different beverage types by individually accommodating the compound composition thereto. In addition, the results of the laboratory-scale filter cannot be transferred to large-size plants at the same scale because the equipment dimensions which are considerably smaller, amongst other things, will cause changes to the flow characteristics and fluid mechanics.

4. Diversify the possible applications of the organic filter aids to develop more applications in parallel with development work in the beer filtration field.

Similarly to what was stated, large-scale tests and current compound optimizations should be coordinated also in other fields of use.

2.5 Technical Institute

Since the laboratory-scale filter, because of its dimensions, is suited for use only in pre-optimizing FAC's practical tests require to be made on a large-size plant basis at an advanced stage of development. Since the material quantities needed for this purpose are so large that they cannot be prepared on a laboratory scale during an acceptable period it is indispensable to transfer "Patt's process" to the plant of the Technical Institute.

Generally, the process steps below are required to prepare lye-treated wood fibre material according to "Patt's process":

- Heat the caustic soda solution to abt. 90 °C
- Proportion the 0.1 – 0.4 % hot caustic soda solution
- Proportion the wood fibre material (to a solid content of abt. 10 %)
- Carry out the process stage proper (using a reaction time of 30 – 60 minutes at about 80 °C)
- Carry out the pre-wash, neutralization, and after-wash on the linear belt filter

- Dry the material (e.g. in the conveying drier)
- Grind and classify
- Treat the effluent water

Since these data, of course, are to be construed as rough guidelines only a fine adjustment of the process parameters is absolutely indispensable, also with regard to the economy of a large-scale technical process. Apart from this fact, numerous parameters still wait to be optimized also in a chemical/analytical respect because only a clarification was initially made as to whether the annoying extractable matter may be reduced at all in a practicable way (feasibility study).

2.6 Practical tests

Practical tests are made on various large-size plants after sufficient quantities of "lye-treated wood fibre material" are prepared. As was mentioned several times, continued recipe and process optimizations are expected in this field. The guideline applied to tests made on common industrial drum filters is abt. 5 – 10 t of material, as an estimate, for which reason the total quantity of material to be produced on a plant of the Technical Institute is abt. 100 t.

2.7 Disposal

The filtration sector is a very versatile field of use which finds an application in nearly all modern industries in a varied form. Therefore, it is impossible to develop one global concept for the disposal of exhausted filter aids. Within the present project, this is the reason why two different ways of disposal for exhausted filter aids are intended to be examined for their practicability and possible use in other applications.

1. **Composting** As recommended by Prof. Dr. Schröder (Senior Technical College of Rosenheim) contacts were taken up into with Prof. Dr. Bibingmaier (University of Essen) and Dr. Menner (Fraunhofer Institut für Lebensmittel-Technology of Munich). Their collaboration and consultancy is intended, amongst other things, to find the best manner possible of composting filtration waste (rotting it outdoors, using bio-reactors, etc.). An examination is needed to asses its direct use for soil amelioration by spreading it onto arable land or gardens (a closed raw material cycle) as well as in forestry.

2. **Feeding them to animals** Several customers of the applicant (e.g. the Cerestar company of Krefeld) dispose of their exhausted filter cakes by selling them to mixed-fodder producers. An examination is intended to be made, along with these customers, on the extent to which this concept can also be transferred to other filtration applications.

Summarizing, let it be pointed out that the possibilities of disposal which exist already provide positive ideas for further developments. If it should really work well to substitute the diatomaceous earth on the market to a major extent these concepts will be expandable and will be completed by more alternative ways in the future.

Entwicklung und Erprobung von organischen Faserstoffen für die Flüssigfiltration – „Kieselgurersatz“

(FKZ 22P 1327)

Schlußbericht zum 30.11.1995
Teil I „Laborphase“

1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Rohstoffauswahl: Die von uns untersuchten CTMP-Rohstoffe müssen – entgegen der ursprünglichen Einschätzung – leider als ungeeignet eingestuft werden, wohingegen hemicellulosenreiche Zellstoffe, laugenbehandelte Holzfaserstoffe und native Stärken bzw. Stärke-Gemische interessante und offenbar auch praktikable Ansätze bieten. Laugenbehandelte Holzfaserstoffe zeigen deutlich reduzierte Extraktstoffgehalte (sensorische Überprüfung) und können somit als Komponente von kieselgurfreien FHM-Gemischen eingesetzt werden (FHM ≡ Filterhilfsmittel).

Filtrationsversuche: Durch umfangreiche Versuche auf dem neu beschafften Laborglasfilter wurden FHM-Gemische soweit optimiert, daß sie unter Einhaltung der mikrobiologischen Anforderungen zur Filtration von Hefefüße herangezogen werden können. Die von uns durchgeführten Versuche belegen, daß auch mit kieselgurfreien FHM-Gemischen Filtrationsleistungen erreicht werden können, die dem derzeitigen Stand der Bierfiltration entsprechen.

Laugenbehandelter Holzfaserstoff: Am Institut für Holzchemie der Universität Hamburg wurde unter der Leitung von Prof. Patt ein chemischer Reaktionsschritt entwickelt, durch den sich der Anteil an extrahierbaren Bestandteilen in Holzfaserstoffen deutlich reduzieren lässt. Diese vergleichsweise niedrigen Extraktstoffgehalte werden auch bei dreifacher Vermahlung der Proben beibehalten. Außerdem zeigt das erhaltene Material ansprechende Filtrationseigenschaften.

Technischer Prozeß: Unter Berücksichtigung der Versuchsreihen von Prof. Patt kann ein Technikumsprozeß zur Darstellung von laugenbehandeltem Holzfaserstoff konzipiert werden. Grundsätzliche Anlagenparameter sind durch die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen vorgegeben; ein Ablaufschema für die Technikumsanlage wurde entworfen und die Vermahlung des Produkts im Labormaßstab erprobt.

2 Durchgeführte Untersuchungen - (Laborphase)

Sollen die unerwünschten anorganischen Filterhilfsmittel durch umweltfreundlichere, organische Materialien ersetzt werden, so ist es unumgänglich, daß man sich bei der Entwicklung am speziellen Anforderungsprofil der Filtration orientiert.

Allgemeine Anforderungen

- Filtrationswirkung (wichtigstes technisches Kriterium): hohe Trenn- bzw. Klärschärfe und gutes Rückhaltevermögen

- physikalische Eigenschaften: Struktur (faserig, pulverig, körnig), Form (rund, eckig, kugelförmig, kubisch), spezifische Oberfläche (glatt, rauh, zerklüftet), Adsorptionsvermögen (innere Oberfläche), Kompressibilität (Verhalten bei Druckeinwirkung), Anschwembarkeit (Fluidmechanik, Sedimentation) etc.
- chemische Eigenschaften: pH-Wert, Ionenabgabe (insbesondere Fe^{3+} und Al^{3+}), sensorische Neutralität (Geruch, Geschmack, Farbe), keine Wechselwirkungen mit dem Filtrat

Speziellere Anforderungen der Filtration

- stabil gegen Druck- bzw. Gelägerstöße
- geringe Filterkuchenhöhe bzw. Quellung (begrenzt die Standzeit durch allmähliches Ausfüllen des Trubraums)
- sensorische Neutralität (im Falle der Getränkefiltration bzw. bei allen Lebensmittelapplikationen besonders wichtig)
- Trübungswerte und Mikrobiologie (Keimzahlen)

Wirtschaftlichkeit

- günstiger Preis des FHM
- Verfügbarkeit, Lagerfähigkeit
- (evtl. Regenerierbarkeit)
- hohe Durchflußraten, Permeabilität (Wasserwert)
- lange Standzeit des Filterkuchens
- leichtes Abreinigen (Personalkosten)
- möglichst geringe Abrasivität (Anlagenkosten)
- gunstige/problemlose Entsorgung (Betriebskosten)

Um aus der Vielzahl der möglichen Komponenten diejenigen Stoffe vorauszuwählen, die *grundätzlich* für ein potentielles Filterhilfsmittelgemisch in Frage kommen, wurde in einem ersten Schritt umfangreiche Rohstoffuntersuchungen durchgeführt. Zielgrößen dieser Untersuchungen waren vor allem die oben benannten physikalischen und chemischen Eigenschaften.

2.1 Suche nach geeigneten Rohstoffen

2.1.1 Zellstoffe

Aufgrund der jahrelangen Erfahrung und fundierten Kenntnis des Antragstellers auf dem Gebiet der Zellstoffe bzw. der Zellstoffverarbeitung lag es nahe, aus der Fülle der bereits bekannten (zellulösen) Filtrationshilfsmittel all diejenigen auszuwählen, die als Beimischung (in geringen Mengen) die Funktionalität eines neuen Filterhilfsmittelgemischs positiv beeinflussen können.

2.1.2 CTMP

Wie bereits im Zwischenbericht vom 31.05.1995 beschrieben, wurden von uns verschiedene CTMP-Rohstoffe auf ihre Eignung zur Verwendung in einem kieselgurfreien Filtrationsgemisch hin überprüft. Zielgröße war dabei die mögliche Abgabe von Geruchs-, Geschmacks- und/oder Farbstoffen, da die Menge an extrahierbaren Bestandteilen eines FHM-Gemischs die Verwendbarkeit im Lebensmittelbereich entscheidend beeinflußt.

Trotz einiger anfangs recht vielversprechender Ansätze muß zum jetzigen Zeitpunkt leider gesagt werden, daß vor allem der spanische CTMP die ursprünglich in ihn gesetzten Erwartungen nicht erfüllen kann. Weitere – grundsätzlich in Frage kommende – CTMP-Rohstoffe müssen aufgrund ihres zu hohen Preises als unrentabel eingestuft werden.

2.1.3 Hemicellulosereicher Zellstoff

Eine weitaus erfolgversprechendere Perspektive liegt – unseren Versuchen zufolge – in bestimmten hemicellulosereichen Rohstoffen, die in der Regel durch zweistufige Sulfitverfahren hergestellt werden. Zwar sind solche Rohstoffe, im Vergleich zu anderen Komponenten des neuen FHM-Gemischs, verhältnismäßig teuer. Da sie jedoch als „hochfilteraktiver“ Bestandteil nur in sehr geringen Mengen benötigt werden, beeinflusst ihr Preis die Gesamtkalkulation nur unwesentlich (eventuell besteht auch die Möglichkeit, das Gemisch ohne diese relativ kostenintensive Komponente zu formulieren).

Der von uns untersuchte Rohstoff zeichnet sich neben seines verhältnismäßig hohen Anteils an hemicellulosischen Bestandteilen vor allem durch eine deutliche „Vorstrukturierung“ aus, die eine (trockene) Fibrillierung des Materials offenbar sehr begünstigt. So lässt er sich in der Praxis zu sehr gleichmäßigen und verhältnismäßig langen Fibrillen vermahlen, wobei die aufzuwendende Mahlenergie, verglichen mit der bei konventionellen Sulfit-/Sulfat-Zellstoffen, um circa 20–50% reduziert ist (abhängig vom jeweils verwendeten Mahlverfahren).

Weitere Untersuchungen werden zeigen, inwieweit sich dieser Rohstoff als hochfibrillierbare Komponente eines neuen FHM-Gemischs eignet. Die Marktchancen des avisierten Produkts würden in jedem Fall durch die reduzierte Mahlenergie deutlich verbessert.

2.1.4 Stärke

FHM-Gemische benötigen unter anderem wenig-kompressible, leicht bewegliche Feinanteile, die zum einen die Druckstabilität erhöhen und zum anderen die Abdichtung kleiner Poren bewirken. Weiter sorgen die Feinanteile für eine gewisse „Beweglichkeit“ der Filterschicht, was beispielsweise die Reorganisation („Selbstheilung“) des Filterkuchens nach Druckstößen oder ähnlichem ermöglicht.

Literaturbekannt sind verschiedene Versuche, den anorganischen Anteil von Filterhilfsmittelgemischen durch Einsatz von Stärke zu verringern bzw. ganz zu verdrängen. Fazit der publizierten Arbeiten ist die Beobachtung, daß sich die einzusetzende Kieselgurmenge durch Beimischung von Stärke (ohne Qualitätsverlust) deutlich reduzieren lässt und daß darüber hinaus auch mit Zellstoff-Stärke-Mischungen hohe Filtrationsleistungen realisierbar sind.

Als preisgünstige Alternative für teure, feinvermahlene Pulvercellulosen bieten sich also (auch unseren Versuchen zufolge) verschiedene native Stärken bzw. Stärke-Gemische an. Letztere zeigen neben einer hohen Druckstabilität auch hohe Retentionsraten gegenüber Hefetrübe (Praxisversuche auf dem Laborglasfilter). Allerdings sind zur Formulierung eines geeigneten Gemischs bzw. einer geeigneten FHM-Komponente noch weitere Versuchsreihen notwendig, da sich sowohl die genaue Rezeptur als auch die optimalen Prozessparameter nur in Form von Praxistests aufeinander abstimmen lassen. Zudem sind im Zuge des Projektfortgangs weitere kontinuierliche Formulierungsoptimierungen notwendig, da abhängig von Applikation, Filtrationsverfahren und auch beispielsweise Biertyp immer wieder ganz unterschiedliche Produktanforderungen erfüllt werden müssen.

2.1.5 Laugenbehandelte Holzfaserstoffe

Durch eine Laugenextraktion geeigneter Holzfaserstoffe lässt sich deren Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen (Geruch, Geschmack, Farbe) deutlich reduzieren (je nach Prozeßparameter um bis zu 65%). Aller Voraussicht nach geht diese Alkalibehandlung mit einer Veränderung der Partikeloberflächen einher, was sowohl die Adsorptionsfähigkeit als auch die Mahl- bzw. Fibrillierbarkeit positiv beeinflussen könnte.

Die Entwicklung eines entsprechenden chemischen Reaktionsschritts sowie die hierfür notwendige, begleitende Analytik wurden von Prof. Patt an der Universität Hamburg durchgeführt. Eine

Zusammenfassung seiner Ergebnisse sowie einige ergänzende Erläuterungen finden sich weiter unten in diesem Bericht.

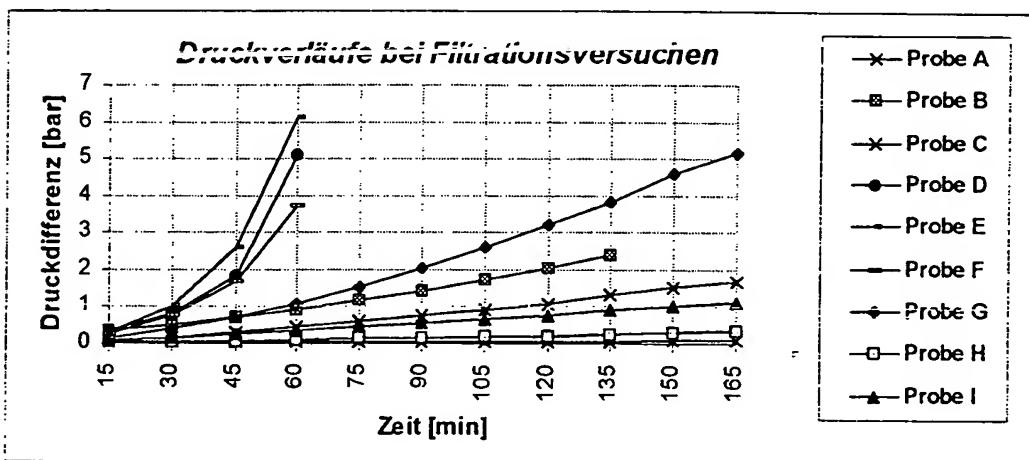
2.2 Filtrationsversuche bei JRS

Ab Sommer diesen Jahres wurden auf dem im Rahmen des Projektantrags angeschafften Laborglasfilter umfangreiche Praxisversuche gefahren. Ein wichtiges Ziel war die Klärung der Frage, welche der vorausgewählten Stoffe auch *in der Praxis* als Komponente eines kieselgurfreien FHM-Gemischs verwendet werden können.

Neben den im Rahmen der Rohstoffvorauswahl zu berücksichtigenden physikalischen und chemischen Eigenschaften waren nun auch filterspezifische Anforderungen wie Anschwemmbarkeit, Kompressibilität, Heferetention, Filterkuchenhöhe, Standzeit etc. zu untersuchen.

2.2.1 Druckverläufe optimieren/Einzelkomponenten

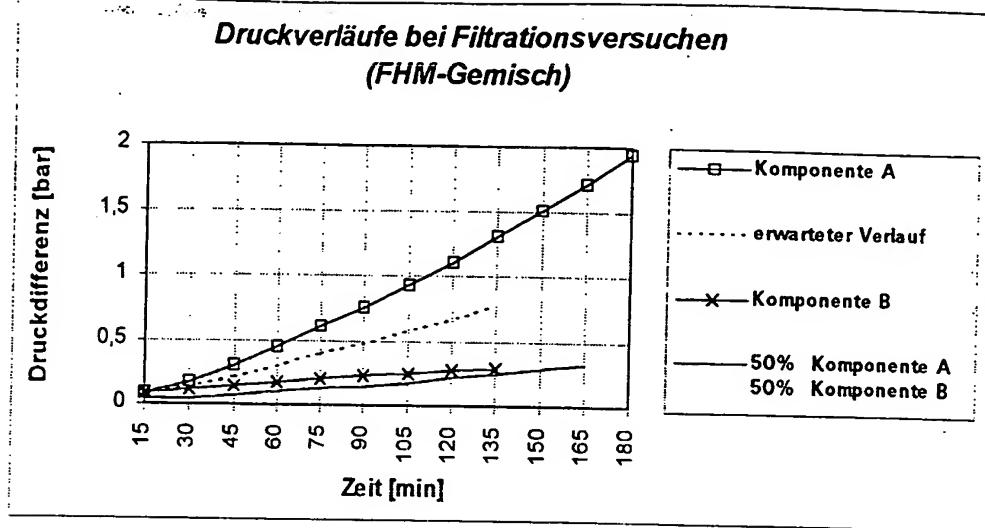
Im ersten Schritt wurden daher – nach Eichung und Einfahren der Anlage – zahlreiche Druckprofile potentieller FHM-Komponenten bestimmt. Experimentell erfolgte dies am Laborglasfilter durch kontinuierlichen Aufbau eines möglichst homogenen Filterkuchens, bei gleichzeitiger Messung des mit zunehmender Betriebsdauer auftretenden Fließwiderstands (→ Druckdifferenz Einlauf zu Auslauf). Einige Beispiele für die dabei erhaltenen Meßkurven zeigt das folgende Schaubild.



2.2.2 Filtration mit Substanzgemischen

Eine weitere Versuchsreihe galt der Erprobung von Substanzgemischen und dabei im besonderen der Frage, inwieweit sich bei Kombination von mehreren Komponenten die Eigenschaften der Einzelsubstanzen verändern. Ziel dieses Schritts war der Versuch, die vielfältigen Anforderungen der Filtration nicht durch *eine einzelne* Substanz, sondern durch die geeignete Kombination *verschiedener* Komponenten (FHM-Gemisch) möglichst weitgehend zu erfüllen.

Um beispielsweise das Druckverhalten unter Filtrationsbedingungen zu untersuchen, wurden abermals, nach obiger Methode, zahlreiche Druckprofile aufgenommen. Ein Beispiel für einen typischen Kurvenverlauf zeigt das folgende Schaubild.

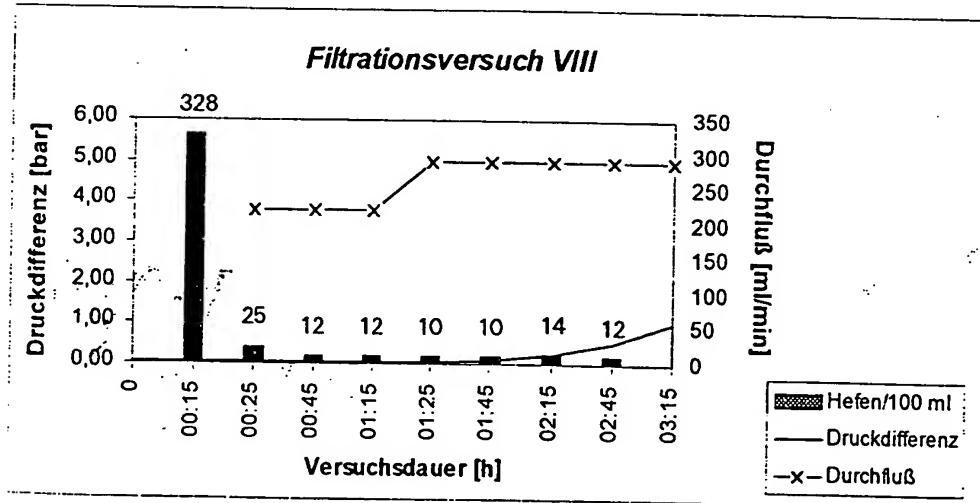


Überraschenderweise verhalten sich, bezüglich der Kompressibilität ihrer Komponenten, viele Gemische *nicht* additiv. Das bedeutet, daß sich Gemische formulieren lassen, die hinsichtlich ihrer Filtrationseigenschaften ein besseres Verhalten zeigen, als die reinen Ausgangsstoffe („Synergieeffekt“).

Diese Erkenntnis ist für das Erreichen des Projektziels von größter Bedeutung, da sich daraus Variationsmöglichkeiten ergeben, durch die sowohl der Preis als auch die Eigenschaften des gesuchten FHM-Gemischs gezielt modifizierbar sind.

2.2.3 Filtration von Hefetrübe

Nach der beschriebenen Voroptimierung der FHM-Gemische wurde schließlich in einer weiteren Versuchsreihe hefehaltige Trübe filtriert. Geklärt werden sollte dabei die Frage, ob im Hinblick auf Filtrationsleistung, Klärschärfe und Mikrobiologie Werte zu erreichen sind, die mit denen der Kieselgur zu vergleichen sind.



Fazit: Auch mit kieselgurfreien FHM-Gemischen können durchaus Filtrationsleistungen erreicht werden, die dem derzeitigen Stand der Bierfiltration entsprechen. Standzeit, Anschwemmparameter und Druckverhalten (Kompressibilität) sind allerdings noch weiter zu optimieren. Außerdem müssen die getesteten Substanzen auch hinsichtlich ihrer sensorischen Eignung (Stickstoffwerte, Glanz des Bieres, Geschmackstreue) im Praxiseinsatz überprüft werden.

Wie bereits erwähnt, erfordern sowohl unterschiedliche Filtersysteme als auch unterschiedliche Produkte jeweils eine individuelle Anpassung des zu verwendenden Filterhilfsmittelgemischs.

Beispielsweise ist die zu erwartende Filterbelastung bei der Filtration von Hefeweißbier prozeßbedingt um vieles höher, als die Filterbelastung bei der Filtration von Pils- oder Lagerbieren. Ferner erfordern auch schwankende CO₂-Gehalte oder andere herstellungsbedingte Eigenheiten der jeweiligen Biersorte eine gezielte Anpassung der eingesetzten Filterhilfsmittelgemische. Da diese individuelle Verfahrensanpassung auch bei der Filtration mit Kieselgur unumgänglich ist, muß konsequenterweise davon ausgegangen werden, daß die Einführung der kieselgurfreien FHM-Gemische ebenfalls eine kontinuierliche, begleitende Optimierung erfordert.

2.3 Laugenbehandelte Holzfaserstoffe

Am Institut für Holzchemie der Universität Hamburg wurden unter der Leitung von Prof. Patt Untersuchungen darüber durchgeführt, ob sich *grundsätzlich* der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen in Holzfaserstoffen durch einen geeigneten chemischen Reaktionsschritt reduzieren läßt. Unter Berücksichtigung der bereits im Zwischenbericht vom 31.05.1995 mitgeteilten Ergebnisse lassen sich die aktuellen Arbeiten von Prof. Patt wie folgt zusammenfassen.

1. 20 minütiges Behandeln einer Probe mit 0,2%iger NaOH bei 80 °C erbringt die besten Resultate hinsichtlich der erwünschten Reduzierung des Extraktstoffgehalts (je nach Prozeßparameter bis zu 65%). Der Weißgrad der behandelten Probe nimmt dabei um ca. 20% ab. Die erzielten Ausbeuten liegen etwa bei 95%.
2. Verglichen mit diesem Referenzversuch erbringt weder eine Erhöhung der Alkalikonzentration noch eine Senkung der Behandlungstemperatur eine weitere Steigerung der Extraktionseffektivität.
3. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid verschlechtert die Extraktionswirkung etwas, erhöht jedoch den Weißgrad im Vergleich zu peroxidfrei behandelten Materials.
4. Sauerstoffzusatz verbessert die Extraktstoffreduzierung nur minimal; der Weißgrad der behandelten Proben wird zum Teil noch weiter verringert.
5. Weitere Steigerungen der Extraktionsleistungen lassen sich schließlich durch Reduzierung der Korngrößen (vorherige Vermahlung) oder durch Einsatz von heißem Waschwasser erzielen, während die Trocknung des Materials wiederum zu einer geringfügigen Erhöhung des Extraktstoffanteils führt.
6. Extraktionsversuche mit verschiedenen (polaren) Lösungsmitteln wie zum Beispiel Ethanol belegen, daß durch die Alkalibehandlung auch der Anteil an *hydrophoben* Bestandteilen weitgehend eluiert wird (während dieser von reinem Wasser nur unzureichend erfaßt wird). Letzteres ist insbesondere im Hinblick auf die Filtration von alkoholhaltigen Getränken von enormer Bedeutung.

Eine kleine Auswahl der in Hamburg erhaltenen Meßergebnisse zeigt die umseitige Tabelle. Die Extraktstoffgehalte wurden jeweils nach vorheriger, achtstündiger Extraktion (Soxhlet) mit einem Gemisch aus Cyclohexan/Ethanol (2:1) gravimetrisch bestimmt.

Versuch	NaOH [%]	Zeit [min]	Temperatur [°C]	Peroxid [%]	Extraktgehalt [%]			Ausbeute [%]	pH Anfang	pH Ende	Weiße [% ISO]	Restperoxid [%]
					1.	2.	Mittel					
unbehandelt												
E1	2	60	98	—	3,06	3,00	3,03				39,9	
E2	1	60	98	—	1,67	1,64	1,66	95,0	12,6	8,1	28,4	—
E7	2	30	80	—	1,76	1,82	1,79	96,0	12,1	7,0	33,0	—
E8	1	30	80	—	1,27	1,03	1,15	94,8	12,6	10,8	31,5	—
O3	2	60	98	—	1,50	1,47	1,49	96,8	12,1	9,1	30,3	—
O4	1	60	98	—	2,13	2,38	2,26	96,3	11,8	8,2	30,8	—
(OP)3	2	30	80	1	1,71	1,77	1,74	92,3	12,4	8,5	32,1	Spuren
(OP)4	1	30	80	1	1,48	1,44	1,46	94,2	11,9	8,1	35,9	Spuren
(OP)5	1	30	80	1			1,65	n.b.	10,7	8,3	30,7	Spuren
P1	2	60	98	1	1,50	1,52	1,51	95,7	12,0	8,8	33,5	Spuren
P2	1	60	98	1	1,60	1,61	1,61	95,0	11,5	7,8	36,2	Spuren
P7	2	30	80	1	1,56	1,66	1,61	94,7	12,2	9,2	35,3	Spuren
P8	1	30	80	1	1,90	1,93	1,92	97,2	11,6	8,2	32,2	Spuren

Nach Abschluß und Auswertung der diversen Versuchsreihen erfolgte an der Uni Hamburg die Herstellung zweier 4 kg-Muster im Labormaßstab. Diese Muster wurden bei JRS auf einige wichtige Eigenschaften hin untersucht.

2.3.1 Untersuchung des laugenbehandelten Holzfaserstoffs bei JRS

Eine sensorische Prüfung des Materials ergab, daß die Abgabe von Geruchs-, Farb- und/oder Geschmacksstoffen – gegenüber unbehandeltem Holzfaserstoff – durch die beschriebene Laugenbehandlung deutlich reduziert wird. So zeigt beispielsweise der wässrige Auszug einer Probe auch nach ca. 1 Stunde kaum noch Anzeichen störender Holzinhaltstoffe. Auch nach mehrfacher Vermahlung des Materials auf eine Feinheit, die den Anforderungen der gängigen FHM-Typen entspricht (Wasserwert, Partikelverteilung etc.), wurde von uns sensorisch geprüft. Erfreulicherweise konnte dabei *keine* Erhöhung des Extraktstoffanteils beobachtet werden, was vor allem im Hinblick auf die technische Realisierung des Prozesses von größter Bedeutung ist..

Erste Filtrationsversuche mit laugenbehandeltem Material zeigen gute Filtrationseigenschaften. Offensichtlich geht also die Alkalibehandlung tatsächlich mit einer Veränderung der Partikeloberflächen einher, was die Adsorptionsfähigkeit des Materials offenbar positiv beeinflußt. Für weitere Versuche müssen die Proben nun durch gezieltes Vermahlen auf bestimmte Wasserwerte optimiert werden (Filtrationsleistung). Ob sich dabei die erwarteten Einsparungen bei der Vermahlbarkeit bestätigen, kann allerdings erst nach Herstellung einer größeren Charge (Technikumsanlage) sicher bewertet werden.

2.3.2 Anzustrebende Prozeßparameter und weitere analytische Arbeiten

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Versuchsreihen von Prof. Patt sollte bei einer technischen Umsetzung der „Laugenbehandlung von Holzfaserstoff“ von folgenden Prozeßparametern ausgegangen werden: Reaktionstemperatur ca. 80 °C, Laugenkonzentration 0,1–0,4%, Einwirkungsdauer (Lauge) 30–60 min und Stoffdichte (Holzfaserstoff) ca. 10%.

Da diese Angaben natürlich nur als grobe Richtwerte zu verstehen sind, ist eine Feinabstimmung der Prozeßparameter (auch im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit eines großtechnischen Prozesses) absolut unumgänglich. Abgesehen davon sind auch in chemisch/analytischer Hinsicht noch

zahlreiche Parameter zu optimieren, da ja zunächst nur geklärt wurde, ob sich die störenden Extraktstoffe überhaupt auf einem gangbaren Weg reduzieren lassen (Machbarkeitsstudie).

Aus diesen Gründen ist jedoch eine weitere Betreuung der Entwicklungsarbeiten durch ein geeignetes chemisch/analytisches Institut nicht nur notwendig, sondern unabdingbar. Im Hinblick darauf, daß die seitherigen Arbeiten zur vollen Zufriedenheit am Institut für Holzchemie der Universität Hamburg ausgeführt wurden, erscheint es uns wünschenswert, die Arbeitsgruppe von Prof. Patt auch weiterhin in die Projektbetreuung einzubeziehen.

2.4 Weitere Entwicklungen

Als Fortführung der bisherigen Entwicklungsarbeiten sollten folgende Untersuchungen vorangetrieben bzw. abgeschlossen werden:

1. Die bisher formulierten FHM-Gemische müssen durch schrittweise Substitution von teureren Komponenten durch billigere Substanzen rentabler und damit marktgerechter gestaltet werden. Vorgesehen ist dabei die Substitution durch Stärke(n), fibrillierte Zellstoffe und vor allem durch laugenbehandelten Holzfaserstoff. Infolgedessen ist es unumgänglich, die Rezepturen, ausgehend von dem bisher Erreichten, soweit zu modifizieren, daß sie sowohl preislich als auch leistungsmäßig mit der Kieselgur konkurrieren können.
2. Unter Berücksichtigung einer einwandfreien Mikrobiologie müssen die Versuche dann auf (Bier-)Umfiltrat ausgedehnt werden, da beim Bier im Vergleich zur Hefetrübe noch weiterreichende Qualitätskriterien zu erfüllen sind (Stickstoffwerte, Glanz, Geschmack, Farbe, Dauerstoffe etc.).
3. Schließlich müssen die Laborversuche in praxisnahe Brauereiversuche münden, um die neu entwickelten FHM-Gemische unter Realbedingungen prüfen zu können. Im Stadium der Technikumserprobung bzw. der Praxisversuche auf Großanlagen sind ständige Rezeptur- bzw. Verfahrensoptimierungen zu erwarten. Auch hier wird den Anforderungen einer großen Vielfalt von unterschiedlichsten Getränkessorten durch individuelle Anpassung der Gemischzusammensetzung Rechnung zu tragen sein. Zudem sind die Ergebnisse des Laborfilters nicht maßstäblich auf Großanlagen übertragbar, da die wesentlich kleineren Apparatedimensionen unter anderem zu Veränderungen des Strömungsverhaltens und der Fluidmechanik führen.
4. Parallel zu den Entwicklungsarbeiten im Bereich Bierfiltration sind die Anwendungsmöglichkeiten der organischen Filterhilfsmittel auf weitere Applikationen zu diversifizieren. Analog zu dem oben Gesagten müssen auch in anderen Anwendungsbereichen Großversuche und laufende Gemischsoptimierung wechselseitig ineinander greifen.

2.5 Technikumsanlage

Da der Laborfilter aufgrund seiner Dimensionen nur für die Voroptimierung von Filterhilfsmittel-gemischen geeignet ist, müssen im fortgeschrittenen Stadium der Entwicklung Praxisversuche auf Großanlagen durchgeführt werden. Da man hierfür derart große Materialmengen benötigt, wie sie in einem vertretbaren Zeitraum im Labormaßstab nicht herzustellen sind, wird eine Übertragung des „Pattschen Prozesses“ auf eine Technikumsanlage unumgänglich.

Generell benötigt man zur Fertigung von laugenbehandeltem Holzfaserstoff nach dem „Pattschen Prozeß“ die folgenden Prozeßschritte:

- Erhitzen der Natronlauge auf ca. 90 °C
- Dosierung der 0,1–0,4%igen, heißen Natronlauge
- Dosierung des Holzfaserstoffs (Feststoffgehalt ca. 10%)
- Eigentliche Prozeßstufe (Reaktionszeit 30–60 min, bei etwa 80 °C)
- Vorwäsche, Neutralisation und Nachwäsche auf dem Bandfilter
- Trocknung (z. B. Stromtrockner)
- Mahlen, Klassieren
- Abwasserbehandlung

Da diese Angaben natürlich nur als grobe Richtwerte zu verstehen sind, ist eine Feinabstimmung der Prozeßparameter auch im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit eines großtechnischen Prozesses absolut unumgänglich. Abgesehen davon sind vor allem in chemisch/analytischer Hinsicht noch zahlreiche Parameter zu optimieren, da ja zunächst nur geklärt wurde, ob sich die störenden Extraktstoffe überhaupt auf einem gangbaren Weg reduzieren lassen (Machbarkeitsstudie).

2.6 Praxisversuche

Nach der Herstellung von ausreichenden Mengen an „laugenbehandeltem Holzfaserstoff“ werden auf verschiedenen Großanlagen Praxisversuche durchgeführt. Hierbei sind, wie bereits mehrfach erwähnt, ständige Rezeptur- bzw. Verfahrensoptimierungen zu erwarten. Als Richtwert für Versuche auf industrieüblichen Trommelfiltern sind überschlägig ca. 5–10 t Material zu veranschlagen, weshalb die gesamte, auf einer Technikumsanlage zu produzierende Materialmenge ca. 100 t beträgt.

2.7 Entsorgung

Der Filtrationssektor ist ein sehr vielseitiger Anwendungsbereich, der in unterschiedlicher Form in nahezu allen modernen Industriezweigen Verwendung findet. Es ist daher unmöglich, *ein* globales Konzept zur Entsorgung verbrauchter Filterhilfsmittel zu entwickeln! Im Rahmen des vorliegenden Projekts sollen daher zwei verschiedene Entsorgungswege für verbrauchte Filterhilfsmittel auf ihre Praktikabilität sowie auf ihre Einsatzmöglichkeit in anderen Anwendungsbereichen hin untersucht werden.

- 1 **Kompostierung.** Auf Empfehlung von Herrn Prof. Dr. Schröder (FH Rosenheim) wurde mit Prof. Dr. Bibingmaier (Universität Essen) und Dr. Menner (Fraunhofer Institut für Lebensmittel-Technologie, München) Kontakt aufgenommen. Durch die Zusammenarbeit bzw. Beratung soll unter anderem die bestmögliche Kompostierungsart für Filterabfälle gefunden werden (Rotten im Freien, Bioreaktoren etc.). Auch die direkte Verwendung zur Bodenverbesserung durch die Einbringung in Äcker oder Gärten ist zu prüfen (geschlossener Rohstoffkreislauf), ebenso die Anwendung in der Forstwirtschaft.
- 2 **Tierversütterung.** Mehrere Kunden des Antragstellers (z. B. Fa. Cerestar, Krefeld) entsorgen bereits ihre verbrauchten Filterkuchen über den Verkauf an Mischfutterhersteller. In Zusammenarbeit mit diesen Kunden soll untersucht werden, inwieweit sich dieses Konzept auch auf andere Filtrationsapplikationen übertragen läßt.

Als Fazit kann festgehalten werden, daß die bereits vorhandenen Entsorgungsmöglichkeiten positive Ansatzpunkte für Weiterentwicklungen bieten. Sollte es tatsächlich gelingen, die Kieselgur in größerem Maße am Markt zu ersetzen, so sind diese Konzepte noch ausbaufähig und zukünftig durch weitere Alternativen zu ergänzen.